

51

Int. Cl.:

C 08 f, 27/00

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



52

Monardeneigentum

Deutsche Kl.:

39 b4, 27/00

18

11

21

22

43

# Offenlegungsschrift 2244 519

Aktenzeichen: P 22 44 519.8

Anmeldetag: 11. September 1972

Offenlegungstag: 5. April 1973

Ausstellungspriorität: —

34

Unionspriorität

35

Datum:

29. September 1971

36

Land:

V. St. v. Amerika

31

Aktenzeichen:

184913

54

Bezeichnung:

Modifizierungsmittel für Vinylhalogenidpolymere

61

Zusatz zu:

2 130 989

62

Ausscheidung aus:

—

71

Anmelder:

Rohm and Haas Co., Philadelphia, Pa. (V. St. A.)

Vertreter gem. § 16 PatG:

Groening, H. W., Dipl.-Ing.; Schön, A., Dipl.-Chem. Dr.;  
Patentanwälte, 8000 München

72

Als Erfinder benannt:

Myers, Robert Marshall, Philadelphia;  
Dunkelberger, David Lamar, Levittown, Pa.;  
Carty, Daniel Tilman, Willingboro, N. J. (V. St. A.)

DT 2244519

ORIGINAL INSPECTED

• 3.73 309 814/1060

13/80

DIPL.-ING. HANS W. GROENING  
DIPL.-CHEM. DR. ALFRED SCHÖN

2244519

PATENTANWÄLTE

S/R 14-76

Rohm and Haas Company, Philadelphia, Pa. / USA

Modifizierungsmittel für Vinylhalogenidpolymere

(Zusatz zu Patent .... (Patentanmeldung P 21 30 989)

Vinylhalogenidpolymere sind bekannte Materialien und werden in breitem Umfange infolge ihrer günstigen physikalischen Eigenschaften sowie ihrer einfachen Herstellbarkeit verwendet. Unter diese Polymere fallen Homopolymere und Copolymere aus Vinylhalogeniden allgemein und insbesondere Polymere und Copolymere von Vinylchlorid. Die unter den Begriff "Vinylhalogenidcopolymere" fallenden Copolymeren bestehen in typischer Weise aus den Polymeren, welche bei der Polymerisation einer Monomerenmischung aus wenigstens 80 Gewichts-% eines Polyvinylhalogenids mit bis zu ungefähr 20 Gewichts-% einer copolymerisierbaren anderen monovinylidenischen Verbindung, wie beispielsweise Vinylacetat, Vinylidenchlorid, Propylen oder dergleichen, anfallen.

In der Kunststoffindustrie haben steife und halbsteife oder leicht weichgemachte Vinylprodukte in zunehmendem Umfang

309814/1060

während der letzten Jahre an Bedeutung gewonnen. Diese Entwicklung ist durch die Bereitstellung von Modifizierungsmitteln für Vinylchloridharze beschleunigt worden. Diese Modifizierungsmittel besitzen die Fähigkeit, die Verarbeitungseigenschaften zu verbessern, die Schlagfestigkeit zu erhöhen und andere wertvolle Eigenschaften des Grund-Vinylchloridharzsystems zu verbessern. Die Erfindung betrifft ein in drei aufeinanderfolgenden Stufen erzeugtes Pfropfpolymeres, das Vinylhalogenidpolymer-Massen eine verbesserte Schlagfestigkeit verleiht.

In der US-PS 3 288 886 werden Vinylhalogenidpolymer-Massen beschrieben, die ein Pfropfpolymeres aus einem kautschukartigen Polymeren von Butadien oder Butadien und Styrol und Styrolmonomeren und Methylmethacrylatmonomeren enthalten, wobei das Pfropfpolymeres in der Weise erzeugt wird, dass das Styrol in Gegenwart einer wässrigen Dispersion des kautschukartigen Polymeren vollständig polymerisiert wird, worauf sich die Polymerisation des Methylmethacrylats anschliesst.

Die GB-PS 1 159 689 beschreibt Copolymere, die durch Pfropfpolymerisation von einem oder mehreren Vinyl- oder Vinylidenmonomeren, wie beispielsweise Styrol, Acrylnitril oder Methylmethacrylat, auf einen kautschukartigen Polymerlatex erzeugt worden sind. Insbesondere befasst sich diese britische Patentschrift mit der Herstellung eines vernetzten Butadien/Styrol/Methylmethacrylat-Copolymeren, das durch Polymerisation von Styrol, Methylmethacrylat und einem Vernetzungsmittel in Gegenwart eines Polybutadienlatex oder eines Butadien/Styrol-Copolymeren erzeugt wird. Die japanische Patentveröffentlichung 233 26/68 betrifft Vinylchloridharz-Massen, die ein Polymeres enthalten, das durch die Pfropfpolymerisation eines 1,3-Buta-

dienmonomeren in Gegenwart eines Methylmethacrylatpolymeren sowie durch die weitere Polymerisation einer Monomerenmischung aus Styrol und Acrylnitril erhalten wird. In der US-PS 3 426 101 werden Polymere beschrieben, die durch die aufeinanderfolgende Polymerisation von 1) Alkylestern von Acrylsäure, 2) Styrol und 3) niederen Alkylestern von Methacrylsäure erzeugt werden, wobei in dieser Patentschrift ferner hochschlagfeste und transparente Materialien erwähnt werden, die beim Vermischen derartiger Produkte mit Homopolymeren und Copolymeren von Vinylchlorid erhalten werden.

Die Erfindung beruht auf der Erkenntnis, dass Modifizierungsmittel für Vinylhalogenidpolymere in der Weise hergestellt werden können, dass zuerst ein nicht-kautschukartiger harter Polymerkern aus einer polyvinylaromatischen Verbindung, insbesondere Polystyrol, gebildet wird, worauf ein kautschukartiges Polymeres erzeugt wird, das physikalisch auf und/oder in dem harten Polymerkern sitzt und mit diesem chemisch verbunden ist und aus Isopren oder einem niederen Alkylacrylat besteht, worauf abschliessend in einer dritten Stufe ein Polymeres gebildet wird, das im wesentlichen die Polymeren der zwei ersten Stufen einschliesst und mit diesen chemisch verbunden ist, und aus einem Alkylmethacrylat besteht. Es wurde gefunden, dass Vinylhalogenidpolymere, welche diese Modifizierungsmittel enthalten, eine ausgezeichnete Schlagfestigkeit und Klarheit besitzen.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung dieser in Aufeinanderfolge in Emulsion polymerisierten Modifizierungsmittel, die erhaltenen Modifizierungsmittel sowie Vinylhalogenidpolymere, welche diese Modifizierungsmittel enthalten. Das Verfahren besteht in folgenden Stufen: A) Es wird ein nicht-kautschukartiges hartes Polymeres durch Emulsionspolymerisation einer Monomerencharge aus 50 bis 100 Gewichts-% einer vinylaromatischen

Verbindung, 0 bis 50 Gewichts-% eines damit zwischenpolymerisierbaren anderen Monovinylidenmonomeren und 0 bis 10 Gewichts-% eines polyfunktionellen Vernetzungsmonomeren, bezogen auf das Gewicht der Monomerencharge, gebildet, B) dem in der Stufe A) erzeugten nicht-kautschukartigen harten Polymeren wird eine zweite Monomerencharge aus 50 bis 100 Gewichts-% Butadien, Isopren, Chloropren, einem Alkylacrylat oder Mischungen davon, wobei die Alkylgruppe des Alkylacrylats ungefähr 3 bis 8 Kohlenstoffatome aufweist, 0 bis 50 Gewichts-% eines damit zwischenpolymerisierbaren Monovinylidenmonomeren und 0 bis 10 Gewichts-% eines polyfunktionellen Vernetzungsmonomeren, wobei sich die Gewichte auf das Gesamtgewicht der Monomerencharge der Stufe B) beziehen, zugesetzt, worauf die zweite Monomerencharge unter Ausbildung eines kautschukartigen Polymeren einer Emulsionspolymerisation unterzogen wird, und C) es wird dem Polymeren, das bei der Durchführung der Stufen A) und B) erzeugt wird, eine dritte Monomerencharge aus 50 bis 100 Gewichts-% eines Alkylmethacrylats, wobei die Alkylgruppen ungefähr 1 bis 4 Kohlenstoffatome aufweisen, 0 bis 50 Gewichts-% eines damit zwischenpolymerisierbaren Vinylidenmonomeren und 0 bis 10 Gewichts-% eines polyfunktionellen Vernetzungsmittels und/oder 0 bis 1,0 Gewichts-% eines Alkylmerkaptans mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen, wobei sich die Gewichte auf das Gesamtgewicht der Monomerencharge der Stufe C) beziehen, zugesetzt, worauf die dritte Monomerencharge unter Ausbildung eines dritten Polymeren einer Emulsionspolymerisation unterzogen wird, das physikalisch auf und/oder in dem Polymeren, das bei der Durchführung der Stufen A) und B) erzeugt wird, sitzt.

Die erfindungsgemäss hergestellte Masse ist ein in drei aufeinanderfolgenden Stufen hergestelltes Polymeres aus A) einem nicht-kautschukartigen harten Polymeren, das durch die Polymerisation einer Monomerencharge aus 50 bis 100 Gewichts-% einer

vinylaromatischen Verbindung, 0 bis 50 Gewichts-% eines damit zwischenpolymerisierbaren anderen Monovinylidenmonomeren und 0 bis 10 Gewichts-% eines polyfunktionellen vernetzenden Monomeren, bezogen auf das Gewicht der Monomerencharge, hergestellt worden ist, B) einem in einer zweiten Stufe erzeugten kautschukartigen Polymeren, das durch Polymerisation einer zweiten Monomerencharge aus 50 bis 100 Gewichts-% Butadien, Isopren, Chloropren, einem Alkylacrylat oder Mischungen davon, wobei die Alkylgruppe des Alkylacrylat ungefähr 3 bis 8 Kohlenstoffatome aufweist, 0 bis 50 Gewichts-% eines damit zwischenpolymerisierbaren Monovinylidenmonomeren und 0 bis 10 Gewichts-% eines polyfunktionellen Vernetzungsmittels, wobei sich die Gewichte auf das Gesamtgewicht der Monomerencharge der Stufe B) beziehen, in Gegenwart des Polymeren der ersten Stufe A) hergestellt worden ist, und C) einem in einer dritten Stufe erzeugten Polymeren, das durch Polymerisation einer Monomerencharge aus 50 bis 100 Gewichts-% eines Alkylmethacrylats, wobei die Alkylgruppe ungefähr 1 bis 4 Kohlenstoffatome aufweist, 0 bis 50 Gewichts-% eines damit zwischenpolymerisierbaren Vinylidenmonomeren und/oder 0 bis 10 Gewichts-% eines polyfunktionellen Vernetzungsmittels oder 0 bis 1,0 Gewichts-% eines Alkylmerkaptans mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomerencharge der Stufe C), in Gegenwart des in den Stufen A) und B) erzeugten Polymerproduktes gebildet worden ist.

Die Vinylhalogenidpolymer-Massen, welche das Modifizierungsmittel enthalten, setzen sich aus ungefähr 98 bis 60 Gewichts-% Polyvinylhalogenid und ungefähr 2 bis 40 Gewichts-% des vorstehend beschriebenen, in drei aufeinanderfolgenden Stufen hergestellten Polymeren zusammen, wobei der Brechungsindex des Ppropfpolymeren im wesentlichen dem Brechungsindex

des Polyvinylhalogenids entspricht.

Bei der Durchführung der ersten Stufe des Verfahrens wird eine vinylaromatische Verbindung, wie beispielsweise Styrol, die eine kleine Menge eines vernetzenden Monomeren, vorzugsweise eines difunktionellen Vinylmonomeren, wie zum Beispiel Divinylbenzol, Diallylmaleat oder Allylmethacrylat enthält, unter Bildung eines harten Polymerproduktes polymerisiert, das den Kern für die Polymerisation der in den folgenden Stufen erzeugten Polymeren bildet. Die Polymerisation wird in Gegenwart eines geeigneten Emulgiermittels sowie eines Initiierungssystems durchgeführt. Die vinylaromatische Verbindung ist eine solche, die leicht in Emulsion über eine durch freie Radikale erzeugte Polymerisation polymerisierbar ist. Styrol wird bevorzugt, es können jedoch auch ringsubstituierte Styrole verwendet werden, beispielsweise Vinyltoluol, p-Isopropylstyrol, 3,4-Dimethylstyrol etc., desgleichen halogensubstituierte Derivate, wie beispielsweise p-Bromstyrol, 3,4-Dichlorstyrol etc. Wenn auch in zweckmässiger Weise 50 bis 100 Gewichts-% der Monomeren der ersten Stufe A) aus einer vinylaromatischen Verbindung bestehen, so liegt diese Menge in besonders bevorzugter Weise zwischen 80 und 100 Gewichts-%.

Ein Teil des Styrols (oder des ringsubstituierten Styrols) kann bis zu einem Maximum von ungefähr 50 Gewichts-% durch ein nicht-vernetzendes (bezüglich des Styrols) Monovinylidenmonomeres, das damit zwischenspolymerisierbar ist, ersetzt werden. Beispiele für Vinylidenmonomere, die mit Styrol zwischen- oder copolymerisierbar sind, sind Acrylnitril, Vinylester, Alkylmethacrylsäureester, Methacrylsäure- und Acrylsäure, Acrylsäureester etc. Wird ein Vinylidenmonomeres den in der Stufe A) polymerisierten Monomeren zugemengt, dann liegt das Vinylidenmonomere vorzugeweise in Mengen von 5 bis

20 Gewichts-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomeren in der Charge der Stufe A), vor.

Ein vernetzendes bi- oder polyfunktionelles Monomeres kann zur Durchführung der ersten Stufe zur Vernetzung des Styrols oder eines ähnlichen Materials eingesetzt werden. Ein Bereich von 0,1 bis 10,0 Gewichts-% des vernetzenden Monomeren, bezogen auf das Styrol, ist zufriedenstellend, wobei 0,2 bis 6,0 Gewichts-% bevorzugt werden. Vernetzungsmittel, die erfindungsgemäss eingesetzt werden können, sind beispielsweise Divinylester von zwei- oder dreibasischen Säuren, wie zum Beispiel Divinyladipat, Dialkylester von polyfunktionellen Säuren, wie zum Beispiel Dialkylphthalat, Diallylester von polyfunktionellen Säuren, wie zum Beispiel Diallylmaleat und Diallylfumarat, Divinylester von mehrwertigen Alkoholen, wie zum Beispiel Divinyläther von Äthylenglykol, sowie Di- und Trimethacrylsäure- und Acrylsäureester von mehrwertigen Alkoholen, zum Beispiel Äthylenglykoldimethacrylat, Propylenglykoldimethacrylat, 1,3-Butylenglykoldimethacrylat, 1,4-Butylenglykoldimethacrylat etc. sowie Mischungen aus den vorstehend angegebenen Substanzen.

Bei der Durchführung der zweiten Stufe wird Butadien, Isopren, Chloropren, ein Alkylacrylat oder eine Mischung aus diesen Substanzen in Gegenwart des Polymeren, das in der ersten Stufe gebildet wird, polymerisiert. Bei dieser Polymerisation in der zweiten Stufe wird ein kautschukartiges Polymeres gebildet, das auf und/oder in dem harten Polymeren sitzt, das bei der Durchführung der Polymerisation in der ersten Stufe gebildet wird, und wenigstens teilweise chemisch mit diesem harten Polymeren verbunden ist. Während der zweiten Stufe kann weiterer Initiator zugesetzt werden, es werden jedoch im wesentlichen keine weiteren neuen und anderen Teilchen erzeugt. Geeignete Monomere



zur Herstellung des Polymeren der zweiten Stufe sind Butadien, Isopren, Chloropren, Butadien und Styrol, Butadien und Isopren, Alkylacrylate, die 3 bis 8 Kohlenstoffatome in der Alkylgruppe enthalten, oder Mischungen aus den vorstehend angegebenen Substanzen. Die Alkylgruppe kann geradkettig oder verzweigt sein. Bevorzugte Alkylacrylate sind n-Butylacrylat, 2-Äthylhexylacrylat, Äthylacrylat, Isobutylacrylat und 2-Methoxyäthylacrylat. Polymere, die in dieser Stufe gebildet werden, müssen eine Einfriertemperatur von  $-22^{\circ}\text{C}$  oder darunter (beispielsweise  $-35^{\circ}\text{C}$ ,  $-40^{\circ}\text{C}$  etc.) besitzen. Wenn auch in geeigneter Weise 50 bis 100 Gewichts-% der Monomeren der Stufe B) aus Butadien, Isopren, Chloropren, einem Alkylacrylat oder Mischungen davon bestehen, so sind dennoch 80 bis 100 Gewichts-% bevorzugt.

Ein Teil des Alkylacrylats oder des entsprechenden Monomeren kann bis zu einem Maximum von ungefähr 50 Gewichts-% durch ein nicht-vernetzendes (bezüglich des Alkylacrylats oder des entsprechenden Monomeren) Monovinylidenmonomeres, das damit zwischenpolymerisierbar ist, ersetzt sein. Beispiele für Vinylidenmonomere, die mit den Monomeren dieser Stufe zwischen- oder copolymerisierbar sind, sind Acrylnitril, Vinylster, Alkylmethacrylsäureester, Methacrylsäure und Acrylsäure, Styrol und dergleichen. Wird ein Vinylidenmonomeres den in der Stufe B) polymerisierten Monomeren zugegeben, dann liegt das Vinylidenmonomere vorzugsweise in Mengen von 5 bis 20 Gewichts-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomeren in der Charge der Stufe B), vor.

Die zur Durchführung der zweiten Stufe eingesetzte Monomerenmischung kann ferner ein vernetzendes bi- oder polyfunktionelles Monomeres enthalten, beispielsweise ein solches, das zur Durchführung der ersten Stufe verwendet wird. Werden Butadien oder Isopren zur Durchführung der zweiten Stufe eingesetzt, dann

kann das Vernetzungsmittel entfallen. Wird ein Alkylacrylat verwendet, dann sollte ein Vernetzungsmittel zugegen sein. Ein Bereich von 0 bis 10 Gewichts-% des vernetzenden Monomeren, bezogen auf das Gewicht der Monomerenmischung der zweiten Stufe, ist zufriedenstellend, wobei eine Menge von 0,2 bis 6,0 Gewichts-% bevorzugt wird, wenn ein vernetzendes Monomeres zugemengt wird. Geeignete Vernetzungsmittel sind die Divinylester von zwei- oder dreibasischen Säuren, wie beispielsweise Divinyladipat, Dialkylester von polyfunktionellen Säuren, wie zum Beispiel Dialkylphthalat, Diallylester, wie zum Beispiel Diallylmaleat oder Diallylfumarat, Divinyläther mehrwertiger Alkohole, wie zum Beispiel der Divinyläther von Äthylenglykol, sowie Di- und Trimethacrylat und Acrylsäureester von mehrwertigen Alkoholen, zum Beispiel Äthylenglykoldimethacrylat, Propylenglykoldimethacrylat, 1,3-Butylenglykoldimethacrylat, 1,4-Butylenglykoldimethacrylat etc. sowie Mischungen aus den vorstehend angegebenen Substanzen.

Nach Beendigung der Polymerisation der zweiten Stufe wird ein niederes Alkylmethacrylat zugesetzt und in Gegenwart der Zweistufenemulsion polymerisiert. Dabei werden im wesentlichen keine weiteren anderen Teilchen gebildet. Gegebenenfalls kann weiterer Initiator verwendet werden. Das erhaltene feste polymere Produkt kann von der Emulsion durch Verdampfen, durch geeignete Koagulation und Waschen, beispielsweise durch Salzkogulation, Gefrieren etc., oder beispielsweise durch Sprühtrocknen isoliert werden.

Das bevorzugte Alkylmethacrylat zur Durchführung dieser dritten Stufe besteht aus Methylmethacrylat, es kann jedoch auch jeder andere niedere Alkylester von Methacrylsäure, in welchem die niedere Alkylgruppe 1 bis 4 Kohlenstoffatome aufweist, verwendet werden. Vorzugsweise handelt es sich bei dem eingesetzten

niederen Alkylmethacrylatmonomeren um ein solches, dessen Homopolymeres oder Copolymeres eine Einfriertemperatur von 60°C oder darüber besitzt. Geeignete Beispiele zusätzlich zu Methylmethacrylat sind Äthylmethacrylat, Isopropylmethacrylat, sek.-Butylmethacrylat, tert.-Butylmethacrylat oder dergleichen. Das harte polymere Methacrylat weist eine Bedeckung oder Schicht auf, welche dem Produkt eine Verträglichkeit mit Vinylhalogenidpolymeren, wie Polyvinylchlorid, verleiht. Es ist von Bedeutung, dass dieses Methylmethacrylatmonomere-enthaltende Produkt der dritten Stufe ein anhand der Viskosität ermitteltes durchschnittliches Molekulargewicht zwischen 25 000 und 1 000 000 aufweist. Vorzugsweise liegt das Molekulargewicht zwischen 50 000 und 500 000. Wenn auch 50 bis 100 Gewichts-% der Monomeren der Stufe C) aus Alkylmethacrylat bestehen, so ist dennoch ein Bereich von 80 bis 100 Gewichts-% ein bevorzugter Bereich.

Ein Teil des niederen Alkylmethacrylats, und zwar bis zu einem Maximum von ungefähr 50 Gewichts-%, kann durch ein nicht-vernetzendes Monovinylidenmonomeres, das damit zwischenpolymerisierbar ist, ersetzt sein. Beispiele für Vinylidenmonomere, die mit dem niederen Alkylmethacrylat zwischen- oder copolymerisierbar sind, sind Acrylnitril, Vinylester, Alkylacrylsäureester, höhere Methacrylsäureester, wie beispielsweise Isobornylmethacrylat, Methacrylsäure und Acrylsäure, Styrol oder dergleichen. Wird ein Monovinylidenmonomeres den in der Stufe C) polymerisierten Monomeren zugemengt, dann liegt das Monovinylidenmonomere vorzugsweise in Mengen von 5 bis 20 Gewichts-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomeren in der Charge der Stufe C), vor.

Die Monomerenmischung der dritten Stufe kann ferner ein vernetzendes bi- oder polyfunktionelles Monomeres enthalten, beispielsweise ein solches, das zur Durchführung der ersten Stufe

BAD ORIGINAL

309814/1060

eingesetzt wird. Wird ein Alkylacrylat verwendet, dann sollte ein Vernetzungsmittel zugegen sein. Eine Menge von 0 bis 10,0 Gewichts-% des vernetzenden Monomeren, bezogen auf das Gewicht der Monomerenmischung der dritten Stufe, ist zufriedenstellend, wobei ein Mengenbereich von 0,2 bis 6,0 Gewichts-% bevorzugt wird, falls ein vernetzendes Monomeres zugemengt wird. Geeignete Vernetzungsmittel sind die Divinylester von zwei- oder dreibasischen Säuren, wie zum Beispiel Divinyladipat, Dialkylester von polyfunktionellen Säuren, wie zum Beispiel Dialkylphthalat, Diallylester, wie zum Beispiel Diallylmaleat oder Diallylfumarat, Divinyläther mehrwertiger Alkohole, wie zum Beispiel der Divinyläther von Äthylenglykol, sowie Di- und Trimethacrylsäure- und Acrylsäureester von mehrwertigen Alkoholen, beispielsweise Äthylenglykoldimethacrylat, Propylenglykoldimethacrylat, 1,3-Butylenglykoldimethacrylat, 1,4-Butylenglykoldimethacrylat etc. oder Mischungen aus den vorstehend angegebenen Substanzen.

Die Monomerenmischung der dritten Stufe kann ferner 0 bis 1,0 Gewichts-% eines Alkylmerkaptans mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen enthalten. Vorzugsweise enthält die Mischung 0,01 bis 0,5 Gewichts-% des Alkylmerkaptans, wobei die bevorzugten Merkaptane aus sek.-Butylmerkaptan, n- und tert.-Dodecylmerkaptan bestehen.

Jedes der bekannten üblichen Emulgiermittel, das zur Emulsionspolymerisation von Styrol, Acrylaten und Methacrylaten eingesetzt wird, kann erfindungsgemäss verwendet werden. Eine geringe Menge des Emulgiermittels wird bevorzugt, vorzugsweise eine Menge unterhalb 1 Gewichts-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der polymerisierbaren Monomeren, die in allen Stufen zugeführt werden. Geeignete Emulgiermittel sind die üblichen Seifen, Alkylbenzolsulfonate, wie beispielsweise Natrium-

dodecylbenzolsulfonat, Alkylphenoxypolyäthylensulfonate, Natriumlaurylsulfat, Salze langkettiger Amine, Salze langkettiger Carbonsäuren und Sulfonsäuren etc. Im allgemeinen sollte es sich bei dem Emulgiermittel um eine Verbindung handeln, die Kohlenwasserstoffgruppen mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen enthält, welche mit hochpolaren solubilisierenden Gruppen verknüpft sind, beispielsweise Alkali- und Ammoniumcarboxylatgruppen, Sulfathalbesterguppen, Sulfonatgruppen, Phosphat-estergruppen etc.

Das Polymerisationsmedium kann in jeder Stufe einen über freie Radikale ablaufenden Polymerisationsinitiator enthalten, der entweder thermisch oder durch eine Oxydations-Reduktions-Reaktion (Redoxreaktion) aktiviert wird. Die bevorzugten Initiatoren sind solche, die das Ergebnis von Redoxreaktionen darstellen, da sie eine schnelle Polymerisation bei niedrigen Reaktionstemperaturen ermöglichen. Beispiele für geeignete Initiatoren sind Kombinationen, beispielsweise Cumolhydroperoxyd/Natriummetabisulfit, Diisopropylbenzolhydroperoxyd/Natriumformaldehydsulfoxylat, tert.-Butylperacetat/Natriumhydrosulfit, Cumolhydroperoxyd/Natriumformaldehydsulfoxylat etc. Wasserlösliche Initiatoren können ebenfalls eingesetzt werden, wobei sie jedoch weniger geeignet sind. Beispiele für derartige Initiatoren oder Initiatorkombinationen sind Natriumpersulfat, Kaliumpersulfat/Natriumformaldehydsulfoxylat etc.

Zur Erzielung der angestrebten Transparenz wird der Brechungsindex des in Stufen hergestellten Polymeren anschliessend auf den Brechungsindex des Vinylhalogenidpolymeren abgestimmt. Im allgemeinen lässt sich dies dadurch erreichen, dass entsprechende Mengen der Hauptbestandteile des Modifizierungsmittels innerhalb des Bereiches von 5 bis 50 Teilen der Monomeren der Stufe A), 20 bis 70 Teilen der ein kautschukartiges Polymeres bildenden Monomeren der Stufe B) und 15 bis 40 Teile der Mono-

meren der dritten Stufe C), wobei sich alle Teile auf das Gewicht beziehen, verwendet werden. Wird ein Modifizierungsmittel mit einer kleinen Menge des Monomeren der ersten Stufe verwendet, dann wird das Monomere der ersten Stufe vorzugsweise in einer Menge von 5 bis 25 Teilen, das Monomere der zweiten Stufe in einer Menge von 40 bis 70 Teilen und das Monomere der dritten Stufe in einer Menge von 20 bis 35 Teilen eingesetzt. Wird ein Modifizierungsmittel mit einer grösseren Menge des Monomeren der ersten Stufe verwendet, dann liegt der bevorzugte Bereich bei 25 bis 50 Teilen des Monomeren der ersten Stufe, 20 bis 40 Teilen des ein kautschukartiges Polymeres bildenden Monomeren der zweiten Stufe und 15 bis 35 Teilen des Monomeren der dritten Stufe, wobei sich alle Teile auf das Gewicht beziehen und auf 100 Teilen der Monomeren der drei Stufen basieren.

Ein wichtiges Merkmal der Erfindung ist die durchschnittliche Teilchengrösse des in Stufen erzeugten Polymeren, die wenigstens kleiner als ungefähr 3000 Å im Durchmesser sein sollte. Es wurde gefunden, dass Folien aus Polyvinylhalogenidmassen, welche die erfindungsgemässen Modifizierungsmittel enthalten, trübe oder undurchsichtig sind, wenn die Teilchengrösse des Modifizierungsmittels grösser als ungefähr 1100 Å ist. Werden klare Polyvinylhalogenid-Folien gewünscht, dann ist diese Teilchengrössebegrenzung ein kritisches Merkmal. Vorzugsweise schwankt der Teilchengrössendurchmesserbereich von 700 bis 1100 Å. Soll eine trübe oder undurchsichtige Folie für bestimmte Verwendungszwecke hergestellt werden, dann liegt der Teilchengrössendurchmesserbereich für die erfindungsgemässen Modifizierungsmittel zwischen 700 und 3000 Å.

Die Teilchengrösse der erfindungsgemässen Massen kann durch Steuern der Grösse der Teilchen der ersten Stufe reguliert

werden. Eine Steuerung der Teilchengrösse des Produktes der ersten Stufe erfolgt durch schnelles Rühren, um ein Dispergieren des Katalysators zu bewirken. Man kann auch ein Emulgiermittel und/oder einen Katalysator zur Steuerung der Teilchengrösse des Produktes der ersten Stufe einsetzen.

Die thermoplastischen Vinylhalogenidpolymeren, die gemäss einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung eingesetzt werden, sind die Polymeren und Copolymeren von Vinylhalogeniden, vorzugsweise Chloriden, die in breitem Umfange zur Herstellung von Kunststoffgegenständen eingesetzt werden. Diese Polymeren werden als Vinylhalogenid- oder Vinylchloridpolymeren im vorliegenden Falle bezeichnet. Diese Materialien müssen in den meisten Fällen mit Modifizierungsmitteln oder anderen Materialien kompondiert oder copolymerisiert werden, damit man zu verarbeitbaren Massen gelangt. Unter dem Begriff "Vinylchloridpolymere" oder "Vinylchloridmassen" sollen alle Massen verstanden werden, die Vinylchlorid oder andere Halogenide als Hauptmonomerenkomponente (mehr als 50 %) enthalten. Von den in Frage kommenden Massen seien folgende als Beispiele erwähnt: Polyvinylchlorid (PVC), Copolymere aus Vinylchlorid mit anderen Monomeren, wie beispielsweise Vinylalkanoaten, zum Beispiel Vinylacetat oder dergleichen, Vinylidenhalogeniden, wie beispielsweise Vinylidenchlorid, Alkylestern von Carbonsäuren, wie zum Beispiel Acrylsäure, Äthylacrylat, 2-Äthylhexylacrylat oder dergleichen, nicht-gesättigten Kohlenwasserstoffen, wie zum Beispiel Äthylen, Propylen, Isobutylen oder dergleichen, Allylverbindungen, wie zum Beispiel Allylacetat oder dergleichen. Zur Erzielung einer Flexibilität werden Vinylhalogenidpolymere oft mit Weichmachern kompondiert, wie zum Beispiel Dioctylphthalat, Polypropylenadipat oder dergleichen, wobei ferner auch andere Modifizierungsmittel eingesetzt werden, wie zum Beispiel chloriertes

Polyäthylen etc. Das Molekulargewicht und die Molekulargewichtsverteilung der Polymeren ist nicht kritisch bezüglich der Erreichung der erfindungsgemäss gesteckten Ziele. Für allgemeine Zwecke werden Vinylchloridpolymere mit Fikentscher K-Werten zwischen 40 und 95 und vorzugsweise zwischen ungefähr 50 und 75 verwendet. Der Fikentscher K-Wert wird durch die Gleichung

$$\frac{\text{Log}[\eta]_{\text{rel}}}{C} = \frac{75 \times 10^{-6} K^2}{1 + 1,5 \times 10^{-3} KC} + 10^{-3} K$$

bestimmt, in welcher C die 0,5 g/100 ml-Konzentration des Polymeren in einem Lösungsmittel ist,

$[\eta]_{\text{rel}}$  die relative Viskosität in Cyclohexanon bei 25°C bedeutet und

K den Fikentscher-Wert darstellt.

Werden Copolymere von Vinylchlorid zur Durchführung der Erfindung eingesetzt, dann ist es gewöhnlich vorzuziehen, ein Polymeres zu verwenden, das 0 bis 15 Gewichts-% eines Comonomeren enthält. Das bevorzugte Comonomere ist ein Vinylalkanoat, vorzugsweise Vinylacetat. Das bevorzugteste Copolymere enthält bis zu 10 Gewichts-% des Comonomeren, während sich der Rest aus Vinylchlorid zusammensetzt.

Die Copolymeren aus Vinylchlorid und einem anderen der vorstehend erwähnten Monomeren sind oft weicher als Homopolymere von Vinylchlorid.

Das bevorzugteste Polymere und das Polymere, das am wirksamsten durch die erfindungsgemässen Komposit-Zwischenpolymeren modi-



fiziert werden kann, ist das Homopolymere von Vinylchlorid.

Die vorstehend geschilderten Copolymeren variieren hinsichtlich ihrer physikalischen Eigenschaften, wie beispielsweise ihrer Viskosität und ihres Molekulargewichts. Die Copolymeren besitzen im allgemeinen ein etwas niedrigeres Molekulargewicht als PVC. Ferner sind die Viskositätswerte oft etwas niedriger, fallen jedoch im allgemeinen in den angegebenen Bereich. Diese Unterschiede sind jedoch unbedeutend. Die Polymeren müssen natürlich nach einer Modifizierung für den beabsichtigten Verwendungszweck geeignet sein und müssen physikalisch einem solchen Typ entsprechen, welchem Modifizierungsmittel zugesetzt werden können.

Mischungen aus dem Modifizierungsmittel und dem Vinylhalogenidpolymeren können nach jeder bekannten Methode hergestellt werden. Vollständig zufriedenstellende Mischungen lassen sich unter Verwendung einer Walzenmühle unter den üblichen Arbeitsbedingungen herstellen, beispielsweise bei einer Temperatur von ungefähr 177°C (350°F) in einer Zeitspanne von ungefähr 5 bis 15 Minuten. Trockenmischmethoden, beispielsweise unter Verwendung einer mechanischen Mischervorrichtung, können ebenfalls angewendet werden. Die Pulvermischungen können gegebenenfalls in einer üblichen Extrusionsanlage unter Bedingungen verarbeitet werden, die von dem Molekulargewicht des eingesetzten Polyvinylhalogenids sowie der verwendeten Anlage abhängen.

Bestimmte Verarbeitungshilfsmittel, Stabilisierungsmittel etc. werden oft den Mischungen zugemengt. Die Stabilisierungsmittel, die dazu dienen, ein Zusammenbrechen des Polyvinylchlorids zu verhindern, entsprechen oft verschiedenen im Handel erhältlichen und bekannten Typen. Einige tragen zu einer Stabilisie-

runge gegenüber einem Wärmeabbau, einige gegenüber einer Zerstörung durch UV-Licht etc. bei. In typischer Weise basieren derartige Stabilisierungsmittel auf Zinn-, Barium- oder Cadmiumverbindungen, wie aus den folgenden Beispielen hervorgeht. In denjenigen Fällen, in denen die Klarheit eine untergeordnete Rolle spielt, können übliche Pigmente in das System aus Modifizierungsmittel und Vinylhalogenidpolymerem eingemengt werden.

Wenn auch die erfindungsgemässen Emulsionspolymeren unter Bezugnahme auf ihre bevorzugte Verwendung als Modifizierungsmittel für Vinylhalogenidpolymere beschrieben worden sind, so eignen sich die Polymeren auch für eine Verwendung in anderen thermoplastischen Polymeren, wie beispielsweise Polycarbonaten, Polystyrolen, Zelluloseacetat-Butyratpolymeren, Acrylpolymeren, wie zum Beispiel Methylmethacrylat-enthaltenden Copolymeren und Acrylnitril/Butadien/Styrol-Copolymeren. Die erfindungsgemässen Polymeren lassen sich auch zur Herstellung von Filmen verwenden.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung, ohne sie zu beschränken. Alle Teil- und Prozentangaben beziehen sich, sofern nicht anders angegeben, auf das Gewicht. Es werden in den Beispielen folgende Abkürzungen verwendet: Styrol (S), Divinylbenzol (DVB), Butylacrylat (BA), 1,3-Butylenglykoldiacrylat (BDA), Methylmethacrylat (MMA). Ein einfacher Schrägstrich (/) wird zur Teilung der Monomeren der gleichen Stufe und ein doppelter Schrägstrich (//) zur Trennung der in verschiedenen Stufen aufeinanderfolgend hergestellten Monomeren verwendet.

#### Beispiel 1

In ein geeignetes Reaktionsgefäss, das mit einem Rührer, einem Entgasungsrohr, einem Thermometer und einem Zugabetrichter ver-

109814/1060

sehen ist, werden in der angegebenen Reihenfolge 5400 Teile destilliertes Wasser, 190 Teile einer 20 %igen wässrigen Lösung von Natriumlaurylsulfat, 65 Teile Diallylmalat und 200 Teile Styrol gegeben. Der pH der Reaktionsmischung wird auf den sauren Bereich eingestellt. Die Mischung wird mit Stickstoff während einer Zeitspanne von 2 Stunden gespült. Die Temperatur wird auf 35°C eingestellt, worauf der Katalysator und 200 Teile Wasser zugesetzt werden. Es erfolgt eine exotherme Reaktion, wobei eine Spitzentemperatur von 73°C in 45 Minuten erreicht wird. Die Temperatur der Reaktionsemulsion wird auf diesem Spitzenwert während einer Zeitspanne von 15 weiteren Minuten gehalten. Weitere 40 Teile einer 20 %igen wässrigen Lösung von Natriumlaurylsulfat werden dann zugesetzt, worauf sich die Zugabe von 8000 Teilen Wasser anschliesst. Die verdünnte Emulsion wird mit Stickstoff während einer Zeitspanne von 1 Stunde gespült. Die Temperatur wird auf 60°C eingestellt, worauf weiterer Katalysator und 200 Teile Wasser zugesetzt werden. 2000 Teile Butylacrylat und 12 Teile 1,3-Butylen-diacrylat werden zugesetzt, während die Emulsion mit Stickstoff gespült wird. Während dieser Zeitspanne erfolgt eine leichte exotherme Reaktion, wobei eine Spitzentemperatur von 67°C erreicht wird, nachdem die Zugabe beendet ist. Die Emulsion wird auf dieser Spitzentemperatur während einer Zeitspanne von 1 Stunde gehalten. Die Temperatur wird dann erneut auf 60°C eingestellt, worauf weiterer Katalysator und Wasser zugesetzt werden. Dann schliesst sich die Zugabe von 2000 Teilen Methylmethacrylat und 2 Teilen sek.-Butylmerkaptan an. Die Emulsion wird während der Zugabe der Monomeren gespült. Es erfolgt eine leichte exotherme Reaktion, wobei eine Spitzentemperatur von 67°C erzielt wird. Die Temperatur wird auf diesem Spitzenwert während einer Zeitspanne von 1 Stunde gehalten. Die Emulsion wird dann abgekühlt und filtriert. Das erhaltene Polymere wird aus seiner Emulsion durch Sprühtrocknen

isoliert. Es kann auch durch Verdampfen oder durch Koagulieren isoliert oder abgetrennt werden.

Das in drei aufeinanderfolgenden Stufen erzeugte Polymere wird zusammen mit geeigneten Gleitmitteln und Stabilisierungsmitteln mit einem Polyvinylchlorid (K-Wert = 62,  $\bar{M}_n = 50\,000$ ,  $[\eta]_{\text{rel}}^{25^\circ\text{C}} = 2,03$ ) vermischt. Die erhaltene Mischung wird während einer Zeitspanne von 5 Minuten bei einer Temperatur von  $177^\circ\text{C}$  ( $350^\circ\text{F}$ ) vermahlen. Durch Pressverformen bei einer Temperatur von  $177^\circ\text{C}$  ( $350^\circ\text{F}$ ) unter Anwendung eines Zyklus' aus einem 3 Minuten dauernden Vorerhitzen und einem Einwirkenlassen eines Druckes von 70 to während einer Zeitspanne von 2 Minuten werden Folien gebildet. Die Folien werden in einer getrennten, mit Wasser gekühlten Presse unter Druck abgekühlt. Die Eigenschaften der verschiedenen modifizierten Polyvinylchlorid-Folien sind in der folgenden Tabelle I zusammengefasst. Das Testen erfolgt nach Standardmethoden. Die Lichtdurchlässigkeit sowie die Trübung werden unter Verwendung von Folien mit einer Dicke von 3,2 mm ( $1/8$  inch) ermittelt.

Tabelle I

| Gewichts-%<br>des Modifi-<br>zierungsmittels | IZOD-Schlagfestigkeit<br>(m-kg/25 mm Kerbe) |      |      |      |      |      | Lichtdurch-<br>lässigkeit |               | Trübung |
|--|---|------|------|------|------|------|---------------------------|---------------|---------|
|  | 27°C  | 23°C | 16°C | 0,07 | 0,13 | 0,18 | %<br>total                | %<br>Streuung |         |
| Keines                                       | 0,12  | 0,12 | 0,13 | 0,09 | 0,08 | 0,07 | 86,2                      | 6,7           | 7,8     |
| 20,0   | 3,46  | 3,30 | 2,64 | 2,09 | 0,18 | 0,16 | 84,5                      | 4,3           | 5,1     |
| 20,0   | 3,43  | 2,18 | 2,33 | 1,68 | 0,27 | 0,13 | 84,5                      | 5,0           | 5,9     |
| 22,5   | 3,45  | 3,46 | 2,08 | 2,04 | 0,16 | 0,13 | 83,5                      | 5,0           | 6,6     |
| 22,5   | 3,51  | 3,34 | 2,79 | 0,61 | 0,25 | 0,31 | 84,6                      | 5,6           | 6,6     |

Dieses Beispiel zeigt, dass erfindungsgemäss modifizierte Polyvinylchlorid-Massen wesentlich verbesserte Eigenschaften besitzen.

**Beispiel 2**

Unter Einhaltung der in Beispiel 1 beschriebenen Arbeitsweise wird ein in drei aufeinanderfolgenden Stufen erzeugtes Pfropfpolymere mit der folgenden Zusammensetzung hergestellt:

**1. Stufe**

45 Teile Styrol

1,5 Teile Diallylmaleat

**2. Stufe**

30 Teile Butylacrylat

1 Teil Diallylmaleat

**3. Stufe**

20 Teile Methylmethacrylat

Das erzeugte Polymere wird mit Polyvinylchlorid nach der in Beispiel 1 beschriebenen Methode vermischt. Proben der erhaltenen Mischung zeigen Eigenschaften, die den in der Tabelle I zusammengefassten Eigenschaften gleich sind oder die besser sind als diese Eigenschaften.

**Beispiel 3**

Unter Einhaltung der in Beispiel 1 beschriebenen Methode wird in drei aufeinanderfolgenden Stufen ein Pfropfpolymere der folgenden Zusammensetzung hergestellt:

**1. Stufe**

8 Teile Styrol

0,5 Teile Divinylbenzol

0,5 Teile Diallylmaleat

## 2. Stufe

45 Teile Butadien  
 18 Teile Styrol  
 1 Teil Methylmethacrylat

## 3. Stufe

24 Teile Methylmethacrylat  
 2,7 Teile Äthylacrylat  
 0,3 Teile 1,3-Butylenglykoldimethacrylat

Das erzeugte Polymere wird mit Polyvinylchlorid nach der in Beispiel 1 beschriebenen Methode vermischt. Die erhaltene PVC-Masse zeigt eine verbesserte Widerstandsfähigkeit gegenüber einem Weisswerden durch Faltenbildung. Die Eigenschaften des erhaltenen modifizierten Polyvinylchlorids sind im Vergleich zu nicht-modifiziertem Polyvinylchlorid in der folgenden Tabelle II zusammengefasst:

Tabelle II

| Gewichts-%<br>des Modi-<br>fizierungs-<br>mittels | IZOD-Schlagfestigkeit<br>(m-kg/25 mm Kerbe) |      | Klarheit<br>% Durch-<br>lässigkeit<br>für<br>weisses<br>Licht | % Trü-<br>bung | Farbe   |
|---|---|------|---|----------------|---------|
|   | 23°C  | 10°C |   |                |         |
| Keines  | 0,12  | 0,10 | 90,5  | 5,0            | neutral |
| 20,0  | 3,20  | 3,04 | 79,0  | 5,6            | gelb    |

## Beispiel 4

In diesem Beispiel werden erfindungsgemässe Massen mit Polyvinylchlorid-Massen verglichen, die Modifizierungsmittel enthalten, welche bei einer Polymerisation erhalten werden, bei deren Durchführung zuerst ein weiches Polymeres hergestellt

wird, worauf sich die Polymerisation eines harten Polymeren in Gegenwart des Polymeren der ersten Stufe anschliesst.

Die Dreistufen-Polymeren gemäss Tabelle III werden hergestellt, in Polyvinylchlorid eingemengt und nach der in Beispiel 1 beschriebenen Methode getestet.

Tabelle III

| Modifizierungs-<br>mittel  | IZOD-Schlagfestigkeit               |                                     | Klarheit  |                |
|----------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|---|----------------|
|                            | 10 % Modi-<br>fizierungs-<br>mittel | 20 % Modi-<br>fizierungs-<br>mittel | % Durch-<br>lässigkeit<br>für<br>weisses<br>Licht | % Trü-<br>bung |
| S/DVB//BA/BDA//MMA         |                                     | 3,30                                | 72,0  | 17,8           |
| 34,3/0,7//34,3/0,7//<br>30 | 2,05*                               | 3,03 *                              | 75,5  | 13,6           |
| BA/BDA//S/DVB//MMA         |                                     | 0,61                                | 36,0  | 68,1           |
| 34,3/0,7//34,3/0,7//<br>30 | 0,56                                | 0,42                                | 36,4  | 63,1           |

\*Streuwerte

## Patentansprüche

1. In drei aufeinanderfolgenden Stufen hergestellte Pfropf-polymerenmasse, bestehend aus

A) 5 bis 50 Gewichtsteilen eines nicht-kautschukartigen harten Polymeren, das durch Polymerisation einer Monomerencharge aus 50 bis 100 Gewichts-% einer vinylaromatischen Verbindung, 0 bis 50 Gewichts-% eines anderen damit zwischenpolymerisierbaren Monovinylidenmonomeren und 0 bis 10 Gewichts-% eines polyfunktionellen vernetzenden Monomeren, bezogen auf das Gewicht der Monomerencharge, gebildet worden ist,

B) 20 bis 70 Gewichtsteilen eines zweiten kautschukartigen Polymeren, das durch Polymerisation in Gegenwart einer zweiten Monomerencharge aus 50 bis 100 Gewichts-% Butadien, Isopren, Chloropren, eines Alkylacrylats oder einer Mischung davon, wobei die Alkylgruppe in dem Alkylacrylat ungefähr 3 bis 8 Kohlenstoffatome aufweist, und 0 bis 50 Gewichts-% eines damit zwischenpolymerisierbaren Monovinylidenmonomeren sowie 0 bis 10 Gewichts-% eines polyfunktionellen vernetzenden Monomeren in Gegenwart des harten Polymeren der Stufe A) erzeugt worden ist, und

C) 15 bis 40 Gewichtsteilen eines dritten Polymeren, das durch Polymerisation einer Monomerencharge aus 50 bis 100 Gewichts-% eines Alkylmethacrylats, wobei die Alkylgruppe ungefähr 1 bis 4 Kohlenstoffatome aufweist, und 0 bis 50 Gewichts-% eines damit zwischenpolymerisierbaren Vinylidenmonomeren sowie 0 bis 1,0 Gewichts-% eines Alkylmerkaptans mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen und/oder 0 bis 10 Gewichts-% eines polyfunktionellen vernetzenden Monomeren in Gegenwart der Polymeren der Stufen A) und B) erzeugt worden ist.

2. Masse nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch 5 bis 25 Teile



des Polymeren der Stufe A), 40 bis 70 Teile des Polymeren der Stufe B) und 20 bis 35 Teile des Polymeren der Stufe C).

3. Masse nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch 25 bis 50 Teile des Polymeren der Stufe A), 20 bis 40 Teile des Polymeren der Stufe B) und 15 bis 35 Teile des Polymeren der Stufe C).

4. Masse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymere der Stufe B), falls es in Abwesenheit des Polymeren der Stufe A) gebildet wird, eine Einfriertemperatur von  $-22^{\circ}\text{C}$  oder darunter besitzt.

5. Masse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die vinylaromatische Verbindung der Stufe A) aus Styrol, die Komponente der Stufe B), die aus Butadien, Isopren, Chloropren, einem Alkylacrylat oder Mischungen davon besteht, sich aus n-Butylacrylat zusammensetzt, und das Alkylmethacrylat der Stufe C) Methylmethacrylat ist.

6. Masse nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymere der Stufe A) aus einer Monomerenmischung erhältlich ist, die 0,2 bis 6,0 Gewichts-% Diallylmaleat enthält.

7. Masse nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymere der Stufe B) aus einer Monomerencharge erhältlich ist, die 0,2 bis 6,0 Gewichts-% Diallylmaleat enthält.

8. Masse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Teilchendurchmesser des nacheinanderfolgend hergestellten Pfropfpolymeren weniger als ungefähr 3000 Å beträgt.

9. Masse nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Teilchendurchmesser des aufeinanderfolgend hergestellten Pfropfpolymeren zwischen 700 und 1100 Å liegen.

10. Verwendung des Pffropfpolymeren gemäss Anspruch 1 zum Modifizieren einer Vinylhalogenid-Polymerenmasse, wobei die Masse ungefähr 60 bis 98 Gewichts-% Polyvinylhalogenid und ungefähr 2 bis 40 Gewichts-% des Pffropfpolymeren enthält, und wobei der Brechungsindex des in den ersten zwei Stufen erzeugten Pffropfpolymeren im wesentlichen gleich dem Brechungsindex des Polyvinylhalogenids ist.

11. Ausführungsform nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Pffropfpolymeren gemäss Anspruch 5 zum Modifizieren einer Vinylhalogenidmasse verwendet wird, die ungefähr 60 bis 98 Gewichts-% Polyvinylhalogenid und ungefähr 2 bis 40 Gewichts-% des Pffropfpolymeren enthält, wobei der Brechungsindex des Pffropfpolymeren der ersten zwei Stufen im wesentlichen gleich dem Brechungsindex des Polyvinylhalogenids ist.

12. Ausführungsform nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Pffropfpolymeren gemäss Anspruch 6 zur Modifizierung einer Vinylhalogenidmasse verwendet wird, wobei die Masse ungefähr 60 bis 98 Gewichts-% Polyvinylhalogenid und ungefähr 2 bis 40 Gewichts-% des Pffropfpolymeren enthält, und wobei der Brechungsindex des Pffropfpolymeren der ersten zwei Stufen im wesentlichen gleich dem Brechungsindex des Polyvinylhalogenids ist.

13. Ausführungsform nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Pffropfpolymeren gemäss Anspruch 7 zum Modifizieren einer Vinylhalogenid-Polymerenmasse verwendet wird, wobei die Masse ungefähr 60 bis 98 Gewichts-% Polyvinylchlorid und ungefähr 2 bis 40 Gewichts-% des Pffropfpolymeren enthält, und wobei der Brechungsindex des in den ersten zwei Stufen erzeugten Pffropfpolymeren im wesentlichen gleich dem Brechungsindex des Polyvinylchlorids ist.